(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-138049
(P2004-138049A)
(43)公開日　平成16年5月13日(2004.5.13)

(51) Int.Cl.⁷	F I			テーマコード（参考）
F01N 3/02	F01N	3/02	321B	3G090
B01D 53/94	F01N	3/02	321A	3G091
B01J 23/34	B01J	23/34	A	4D048
B01J 33/00	B01J	33/00	B	4D058
C10L 1/06	C10L	1/06		4G069

審査請求 未請求　請求項の数 68　OL　（全 19 頁）　最終頁に続く

(21) 出願番号　特願2003-315841 (P2003-315841)
(22) 出願日　平成15年9月8日 (2003.9.8)
(31) 優先権主張番号　10/272566
(32) 優先日　平成14年10月16日 (2002.10.16)
(33) 優先権主張国　米国 (US)

(71) 出願人　391002328
エチル・コーポレーション
ETHYL CORPORATION
アメリカ合衆国バージニア州２３２１９
リッチモンド・サウスフオーースストリート
３３０
(74) 代理人　100060782
弁理士　小田島　平吉
(72) 発明者　グレゴリー・エイチ・ガンサー
アメリカ合衆国バージニア州２３２３３リッチモンド・オールドブルークウッドウエイ３１００

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ディーゼル燃料燃焼後処理システムの動作の増進方法

(57) 【要約】
【課題】　燃焼システムにおける排気後処理システムの動作を増進する手段の提供。
【解決手段】　燃料とマンガン化合物を包含する添加剤を燃焼システムに供給することを包含する。次に、この燃料をこの燃焼室中で燃焼して、このマンガン化合物を包含する少なくとも一つの副生成物を生成させる。このマンガン化合物は、この燃焼副生成物と複合体を形成するのに有効な量で供給される。この燃焼システムは、触媒型の、あるいは別法としては連続再生型のディーゼル粒子物フィルターを包含してもよい。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ディーゼル燃料燃焼システムにおける排気後処理システムの動作を増進する方法であって、
マンガン化合物を包含する添加剤を含んでなるディーゼル燃料をディーゼル燃料燃焼システムに供給し（ここで、該燃焼システムは触媒型ディーゼル用パティキュレートフィルターを含んでなるものである。）、
該燃料を該燃焼システム中で燃焼して、該マンガン化合物を含んでなる少なくとも一つの副生成物を生成させ、
該マンガン化合物を該少なくとも一つの燃焼副生成物と複合体を形成するのに有効な量で供給し、
これによって、該排気後処理システムの動作が増進される
ことを含んでなる方法。
【請求項２】
該ディーゼル燃料がバイオディーゼル、バイオディーゼル由来燃料および合成ディーゼル燃料からなる群から選択される請求項１記載の方法。
【請求項３】
該ディーゼル燃料が３０ｐｐｍ未満の硫黄を含有する請求項１記載の方法。
【請求項４】
該マンガン化合物が無機マンガン化合物である請求項１記載の方法。
【請求項５】
該無機マンガン化合物がフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩、窒化物、水素化物、水酸化物、炭酸塩およびこれらの混合物からなる群から選択される請求項４記載の方法。
【請求項６】
該マンガン化合物が有機金属化合物である請求項１記載の方法。
【請求項７】
該有機金属化合物がアルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、酸無水物、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、キレート化合物、フェネート、クラウンエーテル、カルボン酸、アミド、アセチルアセトネートおよびこれらの混合物からなる群から選択される請求項６記載の方法。
【請求項８】
該マンガン化合物が燃料１リットル当たり約１ないし約３０ｍｇのＭｎを含んでなる請求項１記載の方法。
【請求項９】
該有機金属化合物がメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニルを含んでなる請求項６記載の方法。
【請求項１０】
該マンガン化合物が下記の群：シクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ジメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、トリメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、テトラメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ペンタメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、エチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ジエチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、プロピルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、イソプロピルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ｔ－ブチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、オクチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ドデシルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、エチルメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、インデニルマンガントリカルボニルなど（２種以上の該化合物の混合物を包含）から選択される請求項１記載の方法。
【請求項１１】

該燃焼副生成物がパティキュレート、煤、未燃焼煤、未燃焼炭化水素、部分燃焼炭化水素、燃焼炭化水素および窒素酸化物からなる群から選択される請求項１記載の方法。

【請求項12】

該燃焼システムがリーンＮＯₓ貯蔵装置を更に含んでなる請求項１記載の方法。

【請求項13】

ディーゼル燃料燃焼システムにおける排気後処理システムの動作を増進する方法であって、

マンガン化合物を包含する添加剤を含んでなるディーゼル燃料をディーゼル燃料燃焼システムに供給し（ここで、該燃焼システムは連続再生型ディーゼル用パティキュレートフィルターを含んでなるものである。）、

該燃料を該燃焼システム中で燃焼して、該マンガン化合物を含んでなる少なくとも一つの副生成物を生成させ、

該マンガン化合物を該少なくとも一つの燃焼副生成物と複合体を形成するのに有効な量で供給し、

これによって、該排気後処理システムの動作が増進される

ことを含んでなる方法。

【請求項14】

該ディーゼル燃料がバイオディーゼル、バイオディーゼル由来燃料および合成ディーゼル燃料からなる群から選択される請求項１３記載の方法。

【請求項15】

該ディーゼル燃料が３０ｐｐｍ未満の硫黄を含有する請求項１３記載の方法。

【請求項16】

該マンガン化合物が無機マンガン化合物である請求項１３記載の方法。

【請求項17】

該無機マンガン化合物がフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩、窒化物、水素化物、水酸化物、炭酸塩およびこれらの混合物からなる群から選択される請求項１６記載の方法。

【請求項18】

該マンガン化合物が有機金属化合物である請求項１３記載の方法。

【請求項19】

該有機金属化合物がアルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、無水物、水酸化物、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、キレート化合物、フェネート、クラウンエーテル、カルボン酸、アミド、アセチルアセトネートおよびこれらの混合物からなる群から選択される請求項１８記載の方法。

【請求項20】

該マンガン化合物が燃料１リットル当たり約１ないし約３０ｍｇのＭｎを含んでなる請求項１３記載の方法。

【請求項21】

該マンガン化合物がメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニルを含んでなる請求項１８記載の方法。

【請求項22】

該マンガン化合物が下記の群：シクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ジメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、トリメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、テトラメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ペンタメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、エチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ジエチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、プロピルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、イソプロピルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ｔ－ブチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、オクチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ドデシルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、エチルメチ

ルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、インデニルマンガントリカルボニルなど（２種以上の該化合物の混合物を包含）から選択される請求項１３記載の方法。

【請求項23】

該燃焼副生成物がパティキュレート、煤、未燃焼煤、未燃焼炭化水素、部分燃焼炭化水素、燃焼炭化水素および窒素酸化物からなる群から選択される請求項１３記載の方法。

【請求項24】

該燃焼システムがリーンＮＯｘ貯蔵装置を更に含んでなる請求項１３記載の方法。

【請求項25】

ディーゼル燃料燃焼システムにおける排気後処理システムの動作を増進する方法であって、

マンガン化合物を包含する添加剤を含んでなるディーゼル燃料をディーゼル燃料燃焼システムに供給し（ここで、該燃焼システムは触媒型ディーゼル用パティキュレートフィルターを含んでなるものである。）、

該燃料を該燃焼システム中で燃焼して、排気流れ中に少なくとも一つの燃焼副生成物を生成させ；

マンガン化合物を含んでなる添加剤を該排気流れの中に注入し；

該マンガン化合物を少なくとも一つの燃焼副生成物と複合体を形成させ；

該マンガン化合物を該少なくとも一つの燃焼副生成物と複合体を形成するのに有効な量で供給し；

これによって、該排気後処理システムの動作が増進される

ことを含んでなる方法。

【請求項26】

該ディーゼル燃料がバイオディーゼル、バイオディーゼル由来燃料および合成ディーゼル燃料からなる群から選択される請求項２５記載の方法。

【請求項27】

該ディーゼル燃料が３０ｐｐｍ未満の硫黄を含有する請求項２５記載の方法。

【請求項28】

該マンガン化合物が無機マンガン化合物である請求項２５記載の方法。

【請求項29】

該無機マンガン化合物がフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩、窒化物、水素化物、水酸化物、炭酸塩およびこれらの混合物からなる群から選択される請求項２５記載の方法。

【請求項30】

該マンガン化合物が有機金属化合物である請求項２５記載の方法。

【請求項31】

該有機金属化合物がアルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、無水物、水酸化物、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、キレート化合物、フェネート、クラウンエーテル、カルボン酸、アミド、アセチルアセトネートおよびこれらの混合物からなる群から選択される請求項３０記載の方法。

【請求項32】

該マンガン化合物が燃料１リットル当たり約１ないし約３０ｍｇのＭｎを含んでなる請求項２５記載の方法。

【請求項33】

該有機金属化合物がメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニルを含んでなる請求項３０記載の方法。

【請求項34】

該マンガン化合物が下記の群：シクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ジメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、トリメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、テトラメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ペンタメチルシクロペンタジエニルマ

ンガントリカルボニル、エチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ジエチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、プロピルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、イソプロピルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、t－ブチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、オクチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ドデシルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、エチルメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、インデニルマンガントリカルボニルなど（２種以上の該化合物の混合物を包含）から選択される請求項２５記載の方法。

【請求項35】

該燃焼副生成物がパティキュレート、煤、未燃焼煤、未燃焼炭化水素、部分燃焼炭化水素、燃焼炭化水素および窒素酸化物からなる群から選択される請求項２５記載の方法。

【請求項36】

該燃焼システムがリーンＮＯ$_x$貯蔵装置を更に含んでなる請求項２５記載の方法。

【請求項37】

ディーゼル燃料燃焼システムにおける排気後処理システムの動作を増進する方法であって、

マンガン化合物を包含する添加剤を含んでなるディーゼル燃料をディーゼル燃料燃焼システムに供給し（ここで、該燃焼システムは連続再生型ディーゼル用パティキュレートフィルターを含んでなるものである。）、

該燃料を該燃焼システム中で燃焼して、排気流れ中に少なくとも一つの燃焼副生成物を生成させ；

マンガン化合物を含んでなる添加剤を該排気流れの中に注入し；

該マンガン化合物を少なくとも一つの燃焼副生成物と複合体を形成させ；

該マンガン化合物を該少なくとも一つの燃焼副生成物と複合体を形成するのに有効な量で供給し；

これによって、該排気後処理システムの動作が増進される

ことを含んでなる方法。

【請求項38】

該ディーゼル燃料がバイオディーゼル、バイオディーゼル由来燃料、および合成ディーゼル燃料からなる群から選択される請求項３７記載の方法。

【請求項39】

該ディーゼル燃料が３０ｐｐｍ未満の硫黄を含有する請求項３７記載の方法。

【請求項40】

該マンガン化合物が無機金属化合物である請求項３７記載の方法。

【請求項41】

該無機マンガン化合物がフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩、窒化物、水素化物、水酸化物、炭酸塩およびこれらの混合物からなる群から選択される請求項４０記載の方法。

【請求項42】

該マンガン化合物が有機金属化合物である請求項３７記載の方法。

【請求項43】

該有機金属化合物がアルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、無水物、水酸化物、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、キレート化合物、フェネート、クラウンエーテル、カルボン酸、アミド、アセチルアセトネートおよびこれらの混合物からなる群から選択される請求項４２記載の方法。

【請求項44】

該マンガン化合物が燃料１リットル当たり約１ないし約３０ｍｇのＭ$_n$を含んでなる請求項３７記載の方法。

【請求項45】

該有機金属化合物がメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニルを含んでなる請求項４２記載の方法。

【請求項46】
該マンガン化合物が下記の群：シクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ジメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、トリメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、テトラメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ペンタメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、エチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ジエチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、プロピルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、イソプロピルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ｔ－ブチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、オクチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ドデシルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、エチルメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、インデニルマンガントリカルボニルなど（２種以上の該化合物の混合物を包含）から選択される請求項３７記載の方法。
【請求項47】
該燃焼副生成物がパティキュレート、煤、未燃焼煤、未燃焼炭化水素、部分燃焼炭化水素、燃焼炭化水素および窒素酸化物からなる群から選択される請求項３７記載の方法。
【請求項48】
該燃焼システムがリーンＮＯ$_x$貯蔵装置を更に含んでなる請求項３７記載の方法。
【請求項49】
ディーゼル燃料燃焼システムにおける排気後処理システムの動作を増進する方法であって、
マンガン化合物を包含する添加剤を含んでなるディーゼル燃料をディーゼル燃料燃焼システムに供給し、
該燃料を該燃焼システム中で燃焼して、該マンガン化合物を含んでなる少なくとも一つの副生成物を生成させ、
該マンガン化合物を該少なくとも一つの燃焼副生成物と複合体を形成するのに有効な量で供給し、
これによって、該排気後処理システムの動作が増進される
ことを含んでなる方法。
【請求項50】
該燃料がガソリン、バンカー重油、炭塵、原油、製油所の「釜残」およびこれらの副生成物、原油抽出液、有害廃棄物、ヤードトリミングおよび廃棄物、ウッドチップおよび鋸屑、農業廃棄物または耕作物、プラスチックおよび他の有機廃棄物および／または副生成物およびこれらの混合物、そして水、アルコールまたは他のキャリア流体中のこれらの乳液、懸濁液および分散液からなる群から選択される請求項４９記載の方法。
【請求項51】
該燃料がガソリンを含んでなる請求項５０記載の方法。
【請求項52】
該燃料がバンカー重油を含んでなる請求項５０記載の方法。
【請求項53】
該燃料が炭塵を含んでなる請求項５０記載の方法。
【請求項54】
該燃料が原油を含んでなる請求項５０記載の方法。
【請求項55】
該燃料が農業廃棄物を含んでなる請求項５０記載の方法。
【請求項56】
該燃料が有害廃棄物を含んでなる請求項５０記載の方法。
【請求項57】
該燃料が有機廃棄物を含んでなる請求項５０記載の方法。
【請求項58】
該燃料が製油所の釜残を含んでなる請求項５０記載の方法。

【請求項59】
ディーゼル燃料燃焼システムにおける排気後処理システムの動作を増進する方法であって、
燃料を燃料燃焼システムに供給し、
該燃料を該燃焼システム中で燃焼して、排気流れ中に少なくとも一つの燃焼副生成物を生成させ；
マンガン化合物を含んでなる添加剤を該排気流れの中に注入し；
該マンガン化合物を少なくとも一つの燃焼副生成物と複合体を形成させ；
該マンガン化合物を該少なくとも一つの燃焼副生成物と複合体を形成するのに有効な量で供給し；
これによって、該排気後処理システムの動作が増進される
ことを含んでなる方法。
【請求項60】
該燃料がガソリン、バンカー重油、炭塵、原油、製油所の「釜残」およびこれらの副生成物、原油抽出液、有害廃棄物、ヤードトリミングおよび廃棄物、ウッドチップおよび鋸屑、農業廃棄物または耕作物、プラスチックおよび他の有機廃棄物および／または副生成物およびこれらの混合物、そして水、アルコールまたは他のキャリア担体流体中のこれらの乳液、懸濁液および分散液からなる群から選択される請求項５９記載の方法。
【請求項61】
該燃料がガソリンを含んでなる請求項６０記載の方法。
【請求項62】
該燃料がバンカー重油を含んでなる請求項６０記載の方法。
【請求項63】
該燃料が炭塵を含んでなる請求項６０記載の方法。
【請求項64】
該燃料が原油を含んでなる請求項６０記載の方法。
【請求項65】
該燃料が農業廃棄物を含んでなる請求項６０記載の方法。
【請求項66】
該燃料が有害廃棄物を含んでなる請求項６０記載の方法。
【請求項67】
該燃料が有機廃棄物を含んでなる請求項６０記載の方法。
【請求項68】
該燃料が製油所の釜残を含んでなる請求項６０記載の方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【0001】
本発明は、燃焼排気後処理システムの動作を保護しかつ改善させる燃料添加剤の使用に関する。この添加剤は１種以上のマンガン化合物を含有する。この添加剤を燃料の一部として燃焼室に導入するか、あるいは燃焼排気の中に単独で、あるいは燃料と一緒に注入することができる。それによって、本添加剤は、例えば触媒型および連続再生型ディーゼル用パティキュレートフィルター（ｄｉｅｓｅｌ　ｐａｒｔｉｃｕｌａｔｅ　ｆｉｌｔｅｒ）を組み込んでいる後処理システムを包含する、後処理システムの動作を増進させる。
【背景技術】
【0002】
自動車産業において、あるいは炭化水素系燃料の燃焼を行うどの産業においてもいろいろな方策を用いてテールパイプ（または煙突）排出物を減少させることがよく知られている。例えば、スパーク点火エンジンから放出される排出物を減少させる最も一般的な方法は、空燃比および点火のタイミングを注意深く制御することによるものである。点火のタイミングを最良効率設定から遅らせるとＨＣとＮＯ$_x$の排出量が減少するが、点火を過度

に遅らせるとＣＯとＨＣの排出量が多くなる。エンジンの速度が速くなるとＨＣ排出が減少するが、負荷と共にＮＯ$_x$排出が多くなる。冷媒の温度を高くするとＨＣ排出が減少する傾向があるが、それによってＮＯ$_x$排出が多くなる。

【0003】

また、燃焼過程から出る流れを排気後処理で処理して排出を低くすることができることも既知である。この排出物は、幅広く多様な化学種および化合物を含有し、それらの一部を触媒により他の化合物または種に変換をすることも可能である。例えば、三元触媒とリーンＮＯ$_x$トラップを用いた排気後処理を提供することも既知である。また、他の触媒作用方法および非触媒作用方法も既知である。

【0004】

熱反応装置は、ＣＯとＨＣを酸化する均一バルクガス反応に依存する非触媒作用装置である。しかしながら、熱反応装置ではＮＯ$_x$は大部分変化しない。排気の温度を高くする（例えば圧縮比を低くするか、あるいはタイミングを遅らせることで）か、あるいは排気可燃物の量を多くする（リッチな混合物）と反応が促進される。通常、ピーク効率を得るためには１５００度Ｆ（８００℃）以上の温度が必要である。通常、エンジンをリッチな状態で運転してＣＯを１パーセント生じさせそしてその排気に空気を注入することが行われる。要求される設定によって燃料効率が劇的に低下することから、熱反応装置はほとんど使用されない。

【0005】

触媒システムはＮＯ$_x$の還元、並びにＣＯおよびＨＣの酸化の能力を有する。しかしながら、ＮＯ$_x$処理のための還元環境が要求され、それには、化学的に正確なエンジン空燃比よりもリッチな空燃比を必要とする。ＣＯとＨＣを酸化するために空気を第二段階に注入する二床コンバーターを使用してもよい。この方法は効率が良いが燃料経済性が低下する。

【0006】

単一段の三元触媒（ＴＷＣ）が幅広く用いられているが、効果を示すためには燃料制御を極めて正確に行う必要がある。３種類の汚染物質全部に対して高い効率は化学量論的比率に極めて近い時のみであり、化学量論量のいずれかの側にずれると炭化水素および一酸化炭素の排出量が多くなるか、あるいはＮＯ$_x$排出量が多くなる可能性がある。このようなＴＷＣシステムは、例えばジルコニアまたは酸化チタンの排気ガス酸素センサーまたは他の種類の排気ガスセンサーとフィードバック電子制御システムを使用して、化学量論量近くで要求される空燃比を維持することができる。

【0007】

触媒支持体床はペレットまたはハニカム（例えば、モノリス型）であってもよい。好適な還元物質はルテニウムおよびロジウムを包含する一方、酸化物質はセリウム、白金およびパラジウムを包含する。

【0008】

ディーゼルシステムは排気ガス制御に対して異なる一連の難題を引き起こす。パティキュレートおよびＨＣを減少させる方策は、燃料の注入および空気の運動を最適にすること、変動負荷における燃料噴霧を有効にすること、燃料注入のタイミングを制御すること、燃焼室における寄生的な損失を最少にすること、直接噴射のためのサック容積またはバルブカバーオリフィスノズルを低くすること、潤滑油が関与する度合を低くすること、そしてエンジンのウォームアップを速くすることを包含する。

【0009】

後処理の意味では、ディーゼルエンジンは、概ねリーン燃焼し、従って、その排気は通常、過剰の酸素を含有することが知られている。従って、慣用の三元触媒によりＮＯ$_x$を減少させるのは実行不能である。ゼオライト系触媒で構成されているものなどのリーンＮＯ$_x$触媒を使用する、あるいはイリジウムなどの金属を用いる選択的接触還元、またはＮＯからＯ$_2$とＮ$_2$を生じさせる接触熱分解のいずれかにより、ＮＯ$_x$がディーゼル排気から除去される。

【0010】
触媒型ディーゼル用パティキュレートフィルター（Ｃ－ＤＰＦ）と連続再生型ディーゼル用パティキュレートフィルター（ＣＲＴ－ＤＰＦ）などのセラミックもしくは金属製のフィルターを使用するディーゼル用パティキュレートトラップが開発された。熱および触媒による再生は貯蔵されていた材料を焼き飛ばすことができる。現在吟味されている新しいパティキュレート基準は、このようなトラップを必要とすることもある。硫黄と芳香族含有物を包含する燃料組成物と潤滑油の燃焼がパティキュレートの排出を多くする一因になる可能性がある。このようなパティキュレートの有機部分の酸化に非常に高い効果を示す触媒がディーゼル用として開発された。

【0011】
リーン燃焼ガソリンエンジン、例えば直接噴射ガソリンエンジンなどを用いれば向上した燃料経済性を得ることができるが、現在のところ、高レベルの酸素が必要な還元反応を抑制するために、通常の三元触媒を用いて酸化性排気からNO_xを有効に減少させることができない。NO_x吸着装置またはリーンNO_xトラップ（ＬＮＴ）を用いないと、リーン燃焼ガソリンエンジンの優れた燃料経済性を活用することができない。このＬＮＴの機能は排気からNO_xを捕捉し、その後のある時点で還元するためにそれを保持することである。このNO_xを還元することでＬＮＴを定期的に再生させる必要がある。これは、トラップのパージ洗浄のためにエンジンをリッチな空燃比で動作させることで達成可能である。動作条件におけるこの変化は、燃料経済性に悪影響を及ぼすばかりでなく運転にも悪影響を及ぼす可能性がある。また、これらのＬＮＴをディーゼルエンジンに取り付け、リーンな空気－燃料モードで動作させてもよい。リーン燃焼ガソリンエンジンの場合と同様に、両方のタイプのエンジンの排気は酸化性であり、従って、NO_xの除去に必要な還元反応につながるものでない。本発明の目的はＬＮＴの貯蔵効率および耐久性を向上させ、かつ再生が必要となるまでのＬＮＴの有効寿命を長くすることにある。

【0012】
NO_x吸着装置は、硫黄による失活を非常に受け易く（例えば非特許文献１および２を参照）、かつ燃料の燃焼および通常の潤滑油の消費の結果として生じる他の生成物による失活を非常に受け易いことが良く知られている。本発明の目的は、NO_x吸着装置およびＬＮＴを包含する排気システムに及ぼす硫黄と他の排気副生成物の悪影響を低減し得る燃料または潤滑油組成物を提供することである。

【0013】
燃焼室と吸気弁の堆積物を制御し、ポート燃料注入器と気化器を浄化し、摩耗と酸化に対して保護し、潤滑性と排気性能を改善し、かつ貯蔵安定性および寒冷気候での流動性を確保するためのいろいろな用途とエンジン要求に対する高性能燃料が知られている。燃料の望ましい特性を向上させる燃料洗浄剤、分散剤、腐食抑制剤、安定剤、酸化防止剤および高性能添加剤も知られている。

【0014】
有機金属マンガン化合物、例えばＥｔｈｙｌ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ（Ｒｉｃｈｍｏｎｄ，バージニア州）から入手可能なメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル（ＭＭＴ（商標））などは、排出物減少剤およびアンチノック剤の両方としてガソリン中での使用によりで知られている（例えば特許文献１を参照）。このようなマンガン化合物は、燃料誘導（ｆｕｅｌ　ｉｎｄｕｃｔｉｏｎ）システム（特許文献２および３）、スパークプラグ（特許文献４）および排気システム（特許文献５、６、７および８）における堆積物生成を低下する目的で用いられてきた。フェロセンなどの有機金属鉄化合物もオクタン価の向上により知られている（特許文献９）。

【0015】
有機金属、例えばとりわけＣｅ、Ｐｔ、ＭｎまたはＦｅの化合物を燃料に添加して、パティキュレートトラップの再生能力を向上させるか、あるいはディーゼルもしくは圧縮点火型エンジンまたは他の燃焼システムからのパティキュレートの排出を直接減少させることが行われてきた。このような添加剤は、燃焼時あるいは排気またはパティキュレートト

ラップの中でのパティキュレート上で添加剤分解の生成物である金属粒子の作用によって機能する。

【特許文献1】米国特許第2，818，417号
【特許文献2】米国特許第5，551，957号
【特許文献3】米国特許第5，679，116号
【特許文献4】米国特許第4，674，447号
【特許文献5】米国特許第4，175，927号
【特許文献6】米国特許第4，266，946号
【特許文献7】米国特許第4，317，657号
【特許文献8】米国特許第4，390，345号
【特許文献9】米国特許第4，139，349号
【非特許文献1】M．Guyon他，「Impact of Sulfur on NOX Trap Catalyst Activity－Study of the Regeneration Conditions，SAE Paper No．982607（1998）
【非特許文献2】P．Eastwood，「Critical Topics in Exhaust Gas Aftertreatment，Research Studies PressLtd．（2000），215－218頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

従って、本発明の目的は、この先行のシステムと方法の制約と欠点を克服して、燃焼排気後処理システムの動作を保護し、かつ改善させる組成物を用いる方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

１つの態様においては、ディーゼル燃料燃焼システムにおける排気後処理システムの動作を増進させる方法は、マンガン化合物を含有する添加剤を含んでなるディーゼル燃料をディーゼル燃料燃焼システムに供給することを包含する。この燃焼システムは、触媒型ディーゼル用パティキュレートフィルター、または別法として連続再生型ディーゼル用パティキュレートフィルターを含んでなる。次に、この燃料を燃焼室内で燃焼させて、このマンガン化合物を含んでなる少なくとも１種の副生成物を生じさせる。このマンガンは、この少なくとも１種の燃焼副生成物と複合体を形成するに有効な量で存在する。このマンガン化合物またはマンガンイオンは、無機金属化合物または有機金属化合物であってもよい。この無機金属化合物は、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩、炭酸塩、水素化物、水酸化物、窒化物およびこれらの混合物からなる群から選択可能である。この有機金属化合物は、アルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、酸無水物、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、キレート化合物、フェネート、クラウンエーテル、カルボン酸、アミド、アセチルアセトネートおよびこれらの混合物からなる群から選択される。好適な有機金属化合物は、マンガンメチルシクロペンタジエニルトリカルボニルである。

【0018】

さらなる態様においては、ディーゼル燃料燃焼システムにおける排気後処理システムの動作を増進させる方法は、ディーゼル燃料をディーゼル燃料燃焼システムに供給することを包含する。この燃焼システムは、触媒型ディーゼル用パティキュレートフィルターまたは連続再生型ディーゼル用パティキュレートフィルターを含んでなってもよい。この燃料を燃焼システム内で燃焼させて、排気流れ中に少なくとも１種の燃焼副生成物を生じさせる。マンガン化合物を含んでなる添加剤が前記排気流れの中に注入される。このマンガン化合物は、少なくとも１種の燃焼副生成物と複合体を形成する。無機あるいは有機金属化合物とすることができるこのマンガン化合物を少なくとも１種の燃焼副生成物と複合体を

形成する有効量で供給する。この無機金属化合物または有機金属化合物は、本明細書中で前記したとおりであってもよい。

【0019】

なおさらなる態様においては、ディーゼル燃料燃焼過程排気流れ用の後処理用排気制御システムは排気通路を含んでなる。この排気通路によって、マンガン化合物を含んでなるディーゼル燃料の燃焼によって生じる排気副生成物を含有する排気流れが通ることができる。このシステムは、また、この排気通路内に配置された触媒型ディーゼル用パティキュレートフィルターまたは連続再生型ディーゼル用パティキュレートフィルターも包含して、この排気流れと接触するようにされる。この排気流れは、この排気副生成物の中の少なくとも１種と複合体を形成するマンガン化合物を含んでなる。可能なマンガン化合物の代替品は本明細書に記したものを包含する。

【0020】

なおさらなる態様においては、ディーゼル燃料燃焼過程排気流れ用の後処理用排気制御システムは排気通路を包含する。排気流れを通すための排気通路は、ディーゼル燃料の燃焼によって生じる排気副生成物を含有する。触媒型ディーゼル用パティキュレートフィルターまたは連続再生型ディーゼル用パティキュレートフィルターをこの排気通路内に配置して、排気流れと接触するようにする。この排気流れは、その中に導入されたマンガン化合物を含んでなる添加剤を有し、これがこの排気副生成物の中の少なくとも１種と複合体を形成する。可能なマンガン化合物の代替品は本明細書に記したものを包含する。

【0021】

なおさらなる態様においては、燃焼システムにおける排気後処理システムの動作を増進させる方法は、マンガン化合物を含有する添加剤を含んでなる燃料を燃料燃焼システムに供給することを包含する。次に、この燃料を燃焼室内で燃焼させて、このマンガン化合物を含んでなる少なくとも１種の副生成物を生じさせる。このマンガンは少なくとも１種の燃焼副生成物と複合体を形成する有効量で存在する。

【0022】

なおさらなる態様においては、燃焼システムにおける排気後処理システムの動作を増進させる方法は、マンガン化合物を含有する添加剤を含んでなる燃料を燃料燃焼システムに供給することを包含する。この燃料を燃焼室内で燃焼させて、排気流れ中に少なくとも１種の燃焼副生成物を生じさせる。マンガン化合物を含んでなる添加剤がこの排気流れの中に注入される。このマンガン化合物は少なくとも１種の燃焼副生成物と複合体を形成する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明の方法とシステムで用いられる添加剤は、燃料可溶性の無機あるいは有機金属マンガン含有化合物である。次に、後処理システムを包含する燃焼システム中でこの燃料を燃焼させる。これは、効果を無くさせる可能性がある有害な燃焼副生成物からこの後処理システムを保護する。この添加剤中のマンガンはまた炭素パティキュレートの酸化も助長する。排気流れの中に導入すると、マンガンは、パティキュレートの中の炭素部分と接触して、炭素の酸化反応を加速させ、かつ後処理システムの再生を助ける。このマンガン化合物は煤の蓄積速度も遅くする。この排気システムは他の後処理システムも含んでもよい。

【0024】

本発明からメリットを受けることができる炭化水素系燃料燃焼システムは、燃料の燃焼を行うあらゆる燃焼機関を包含する。本明細書中で「燃焼システム」とは、燃料を燃焼させ得るか或は燃料が燃焼し得るいずれかおよびあらゆる内部および外部燃焼装置、機械、エンジン、タービンエンジン、ボイラー、焼却装置、蒸発バーナー、固定式バーナーなどの意味である。本発明の燃焼システムの動作における使用に適した燃料は、ディーゼル燃料、ジェット燃料、ケロシン、Ｆｉｓｃｈｅｒ－Ｔｒｏｐｓｃｈ燃料などの合成燃料、液体石油ガス；石炭から誘導される燃料、天然ガス、プロパン、ブタン、自動車用および航

空用の無鉛ガソリン、及びガソリン沸騰範囲の炭化水素と例えばアルコール、エーテルおよび他の適切な酸素含有有機化合物など燃料可溶性酸素化ブレンド剤の両方を通常含有するいわゆる改質ガソリンを包含する。本発明での使用に適した酸素化物は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、t－ブタノール、C_1ないしC_5の混合アルコール、メチルt－ブチルエーテル、t－アミルメチルエーテル、エチルt－ブチルエーテルおよび混合エーテルを包含する。酸素化物は、使用する場合、基礎燃料中に通常約２５体積％以下の量、好ましくは燃料全体中で約０．５から約５体積パーセントの範囲の酸素含有量を付与する量で存在する。本発明の方法と装置において有用である他の燃料は、ガソリン、バンカー重油、炭塵、原油、製油所の「釜残」および副生成物、原油抽出液、有害廃棄物、ヤードトリミングと廃棄物、ウッドチップと鋸屑、農業廃棄物または耕作物、プラスチックおよび他の有機廃棄物および／または副生成物とこれらの混合物、及び水、アルコールまたは他のキャリア流体中のこれらの乳液、懸濁液および分散液である。本明細書中での「ディーゼル燃料」とは、ディーゼル燃料、バイオディーゼル、バイオディーゼル由来燃料、合成ディーゼルおよびこれらの混合物そしてＡＳＴＭＤ９７５の定義に合致する他の製品からなる群から選択される１種以上の燃料の意味である。このディーゼル燃料の硫黄含有量は、１００ｐｐｍ未満であるのが好ましく、硫黄含有量は３０ｐｐｍ未満であるのが特に好ましい。硫黄含有量が比較的高い燃料も本発明の範囲内ではあるが、触媒で増進された後処理システムの使用は現在のところ実用的ではない。

【００２５】

本発明で有用な慣用の燃焼システムは、通常、ある程度の排気制御もしくは後処理システムを包含する。あらゆるケースの燃焼において、この排気処理は、有害な排気を減少させるための触媒システムを包含してもよい。勿論、他の排気処理システムも良く知られている。不運なことには、このような排気システムの多くは、排気処理システムの構成要素の被毒または劣化が原因で経時的に効果を失う傾向がある。

【００２６】

本発明は、マンガン化合物を添加剤または燃料組成物に供給するか、あるいは別法としてマンガン化合物を排気流れまたは燃焼過程の結果として生じる燃焼ゾーンの中に直接供給し、それによって排気処理システムの構成要素の動作を著しく増進させることを予期する。同時係属中の出願は、水溶性のマンガン含有水性添加剤を使用する場合にいろいろな搬送および組み合わせの機会を開示している（２００２年６月７日出願の米国特許出願連続番号１０／１６５，４６２）。

【００２７】

本明細書中の好ましい金属は、元素状およびイオン性マンガン、これの前駆体およびマンガンを含有する金属化合物の混合物を包含する。これらのマンガン化合物は無機または有機のいずれかであってもよい。本発明では、マンガンまたはマンガンイオンを系内で発生、遊離または生成させるのも有効である。

【００２８】

本発明の１つの態様における好ましい無機金属化合物は、限定ではないが、例として、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩、窒化物、水素化物、水酸化物、炭酸塩およびこれらの混合物を包含し得る。マンガンの硫酸塩および燐酸塩は本発明で効果を示し、特定の燃料および燃焼用途では、許容不能な追加的硫黄および燐燃焼副生成物を生じない可能性がある。本発明の１つの態様における好ましい有機金属化合物は、アルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、無水物、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、キレート化合物、フェネート、クラウンエーテル、カルボン酸、アミド、アセチルアセトネートおよびこれらの混合物を包含する。

【００２９】

特に好ましいマンガン含有有機金属化合物は、マンガンのトリカルボニル化合物である。このような化合物は、例えば、米国特許第４，５６８，３５７号、第４，６７４，４４７号、第５，１１３，８０３号、第５，５９９，３５７号、第５，９４４，８５８号およびヨーロッパ特許第４６６５１２Ｂ１号に教示されている。

【0030】
本発明の実施において使用することができる好適なマンガントリカルボニル化合物は、シクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ジメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、トリメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、テトラメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ペンタメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、エチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ジエチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、プロピルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、イソプロピルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、t－ブチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、オクチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ドデシルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、エチルメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、インデニルマンガントリカルボニルなど（２種以上の前記化合物の混合物を包含）を包含する。メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、エチルシクロペンタジエニルトリカルボニル、シクロペンタジエニルマンガントリカルボニルとメチルシクロペンタジエニルトリカルボニルの液体混合物、メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニルとエチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニルの混合物などの室温で液体のシクロペンタジエニルマンガントリカルボニルが好ましい。

【0031】
このような化合物の製造は、文献、例えば米国特許第２，８１８，４１７号（これの開示は引用することによって全体が本明細書に組み入れられる）などに記述されている。

【0032】
本発明の方法とシステムにおいて使用対象の添加剤を配合する場合には、毒、例えば硫黄、鉛、亜鉛、煤および燐などの後処理システムに及ぼす影響を低減し、煤の蓄積速度を遅くし、煤が酸化する時の温度を低下させ、そしてさもなければ、例えば、触媒型ディーゼル用パティキュレートフィルターまたは別法として連続再生型ディーゼル用パティキュレートフィルターを包含する後処理システムの動作を一般に増進させるに充分な量でこのマンガン化合物から使用される。

【0033】
マンガン化合物は、排気流れ中の毒と結合することでこれらの毒がディーゼル用パティキュレートフィルターなどの触媒表面などの後処理システムに結合または付着するのを防止すると考えられる。例えば、Ａ．Ｊ．Ｎｅｌｓｏｎ，Ｊ．Ｌ．Ｆｅｒｒｅｉｒａ，Ｊ．Ｇ．Ｒｅｙｎｏｌｄｓ，Ｊ．Ｗ．ＲｏｏｓおよびＳ．Ｄ．Ｓｃｈｗａｂ，「Ｘ－Ｒａｙ Ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎ Ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｚａｔｉｏｎ ｏｆ Ｄｉｅｓｅｌ Ｅｘｈａｕｓｔ Ｐａｒｔｉｃｕｌａｔｅｓ」，Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎｓ ｏｆ Ｓｙｎｃｈｒｏｔｒｏｎ Ｒａｄｉａｔｉｏｎ Ｔｅｃｈｎｉｑｕｅｓ ｔｏ Ｍａｔｅｉｒａｌｓ Ｓｃｉｅｎｃｅ Ｖ，Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｒｅｓｅａｒｃｈ Ｓｏｃｉｅｔｙ Ｃｏｎｆｅｒｅｎｃｅ Ｐｒｏｃｅｅｄｉｎｇｓ，Ｎｏ．５９０，６３（２０００）を参照されたい。例えば、マンガンの硫酸塩および燐酸塩が生じる可能性があり、フィルター内に捕捉される。これらのマンガンの硫酸塩および燐酸塩は、フィルターの中の触媒部位上を被覆するグレーズを形成することも、結合することもない。この機構は白金などの他の添加剤と差をつけるものである。白金化合物は、硫酸塩および燐酸塩などの毒と結合することも、さもなければ複合体を形成することもない。その代わりに、添加剤中の白金化合物は、フィルターの表面上の触媒として置換あるいは代用するように作用するという仮定が文献に見られる。マンガンに白金のような他の金属と差をつけるのは、本明細書に記述されているような基本的な化学的差である。従って、本発明で用いる添加剤を配合する場合、マンガンを有効量で用いることが重要であり、そして更に、追加的に混合することができる他の如何なる金属化合物もこのマンガンの機構に如何なるマイナスの影響も及ぼすべきでないことが重要である。

【0034】
この添加剤の量あるいは濃度は、ディーゼル燃料中の硫黄の濃度を基にして選ばれても

よい。このマンガン化合物の好ましい処理率は、１リットル当たり１００ｍｇ以上のマンガン、さらに好ましくは１リットル当たり約５０ｍｇ以下、最も好ましくは１リットル当たり約１から約３０ｍｇとすることができる。

【００３５】

用語「後処理システム」は、ディーゼル燃料が燃焼する結果として生じる排気流れまたは排気に対して作用するシステム、装置、方法またはこれらの組み合わせのいずれかを意味する目的で本出願にわたって使用される。「後処理システム」は、あらゆる種類のディーゼル用パティキュレートフィルター（触媒型および非触媒型）、リーンNO_xトラップおよび触媒、選ばれた触媒還元システム、ＳＯｘトラップ、ディーゼル用酸化触媒、マフラー、NO_xセンサー、酸素センサー、温度センサー、背圧センサー、煤あるいはパティキュレートセンサー、排気状態モニターおよびセンサー、および他の何らかの種類の関連システムおよび方法を包含する。

【００３６】

多数のタイプのディーゼルパティキュレートフィルター（ＤＰＦ）が存在する。通常の非触媒型ＤＰＦは長年に渡って用いられてきた良く知られた技術である。運転中、パティキュレートおよび煤などの燃焼副生成物は捕捉され、酸化あるいは「焼き飛ばされる」。「触媒型ディーゼル用パティキュレートフィルター」（Ｃ－ＤＰＦ）は、フィルターの基材の上または中に触媒が組み込まれているフィルターであり、このフィルター中で捕捉される燃焼副生成物の酸化温度を低下させるようにされている。Ｃ－ＤＰＦは、現在、コージェライトまたは炭化ケイ素のモノリス型フィルターを包含する。「連続再生型ディーゼル用パティキュレートフィルター」（ＣＲＴ－ＤＰＦ）は、触媒が排気通路中でディーゼル用パティキュレートフィルターに前置される分離した流通形基材であるシステムである。

ディーゼル燃料は、ディーゼルサイクル下で動作しているエンジンの中で燃焼すると、排気ガス流れの中に未燃焼の煤粒子を発生させる。煤の酸化温度は５００℃を超えることから、フィルター内あるいは前方のいずれかに配置されている触媒を用いて煤の酸化温度を下げるのが望ましい。フィルターの基材、すなわち触媒型ディーゼル用パティキュレートフィルター、Ｃ－ＤＰＦの一部である触媒は、フィルターの再生を開始させるに３２５と４００℃の間の排気温度を必要とする。再生は蓄積した煤の酸化である。このシステムでは、煤はフィルターの基材中の触媒部位上に蓄積するが、温度、圧力および触媒の存在の組み合わせが再生に必要な温度を低下させる。連続再生型ディーゼル用パティキュレートフィルターでは、触媒が排気ガス中のＮＯをNO_2に酸化することから煤の酸化温度は低下する。NO_2のレベルが高くなると、フィルター内での煤酸化のレベルの増加が助長される。

【００３７】

本明細書中で用語「複合体」または「複合体を形成する」は、マンガン含有化合物と毒、煤および他のパティキュレートなどの燃焼副生成物との合体または反応を記述することを意図する。この合体は、金属化合物と燃焼副生成物との共有結合性あるいはイオン性の反応または任意の他の結合を包含する。更に、用語「燃焼副生成物」は、限定ではないが、パティキュレート、煤、未燃焼煤、未燃焼炭化水素、部分燃焼炭化水素、燃焼した炭化水素、窒素酸化物、および燃料燃焼の結果として生じる他の気体、蒸気、粒子または化合物のいずれかを包含する。

【００３８】

また、排気後処理システムの動作の文脈で用語「増進」も全体にわたって言及される。用語「増進された」は、マンガン化合物の燃焼、注入、あるいは流通を行わない類似のシステムの動作に比べて後処理システムの動作が改善されていることを意味する。「増進された」動作は、限定でないが、排気制御システムに及ぼす毒の影響の低減、煤の蓄積速度の低減、及び煤をフィルター内で酸化する時の温度の低下を包含する。

【００３９】

この排気システムが燃焼副生成物（硫黄、燐、鉛、亜鉛または煤を含有する副生成物な

どの）により被毒され得る構成要素を含有する場合、例えばバリウムを含有するリーンＮＯｘトラップの場合には、本発明は、活性部位（例えばバリウム）と競合する物質をリーン燃焼排気の中に供給する新規な方法を提供する。この添加剤のマンガン含有化合物が排気システムの潜在的な毒（例えば硫黄）と複合体の形成に関して触媒システムの金属と競合する限り、このマンガンは掃去剤としての使用に好適である可能性がある。更に、本発明のマンガン含有掃去剤は、本発明の１つの態様におけるリーン燃焼の排気制御システムに及ぼす硫黄、燐、鉛、亜鉛または煤などの他の毒の有害な影響を低減させることができる。

【0040】

本発明においては、マンガン含有の燃料担持触媒をＣＲＴ－ＤＰＦと組み合わせて使用すると、予想外なメリットが得られる。ＣＲＴ－ＤＰＦ内の煤の蓄積速度が低下し、そしてこの再生温度はこの燃料担持触媒またはＣＲＴ－ＤＰＦ単独のいずれかで観察される再生温度より低下する。

【実施例１】

【0041】

本明細書中で有用な添加剤は、ディーゼル燃料に可溶性あるいは分散性のマンガン含有有機金属化合物である。このマンガンは炭素パティキュレートの酸化を促進する。排気ガス後処理装置は、連続再生型ディーゼル用パティキュレートフィルター（ＣＲＴ－ＤＰＦ）である。燃料を燃焼室または排気流れの中に導入するとマンガンが放出されて、パティキュレートの炭素部分と合体するか、あるいは複合体を形成し、ＣＲＴ－ＤＰＦ内に蓄積する前あるいは間に起こる酸化反応を加速する。フィルター内への煤の充填の尺度は、排気ガスの背圧（ＥＧＢＰ）の上昇である。基礎燃料と添加剤を添加した燃料の煤充填試験時のＥＧＢＰプロファイルの比較を図１および２に示す。図１は、触媒ライトオフ前の初期の煤蓄積プロファイルを示し、添加剤を添加した燃料を使用するとＥＧＢＰが低下するという即時のメリットが得られることを示している。１０時間にわたるこのメリットの継続が図２に示されている。ＥＧＢＰの上昇で測定した基礎燃料に対する煤蓄積速度は、１時間当たり０．０６ｋＰａである。添加剤を添加した燃料を試験する場合、この速度は１時間当たり０．０２ｋＰａにまで３倍低下した。本明細書に記述されているこの試験に関するさらなる詳細は、ＳＡＥ　Ｐａｐｅｒ　Ｎｏ．２００２－０１－２７２８，「Ｔｈｅ　Ｒｏｌｅ　Ｔｈａｔ　Ｍｅｔｈｙｌｃｙｃｌｏｐｅｎｔｏｄｉｅｎｙｌ　Ｍａｎｇａｎｅｓｅ　Ｔｒｉｃａｒｂｏｎｙｌ（ＭＭＴ）　Ｃａｎ　Ｐｌａｙ　ｉｎ　Ｉｍｐｒｏｖｉｎｇ　Ｌｏｗ－Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ　Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ　ｏｆ　Ｄｉｅｓｅｌ　Ｐａｒｔｉｃｕｌａｔｅ　Ｆｉｌｔｅｒｓ」（これは引用することによって全体が本明細書に組み入れられる）に含まれている。

【0042】

この実施例で用いた基礎燃料はＰｈｉｌｌｉｐｓから入手した超低硫黄のディーゼル燃料であった。この燃料は３ｐｐｍの公称硫黄濃度を有していた。添加剤を添加した燃料のＭｎ量が１リットル当たり２０ｍｇになるようにこの添加剤を供給した。使用した添加剤はＭＭＴ（商標）（Ｅｔｈｙｌ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ）であった。

【0043】

フィルターに煤を充填した後、再生（蓄積した煤の焼き飛ばし）が起こる温度を試験するのが有効である。図３は、基礎燃料と添加剤を添加した燃料を燃焼させた時の再生試験の結果を示す。添加剤を添加していない燃料を用いた時には、フィルターの再生は３８０℃を超えた温度でも観察されなかった。添加剤を添加した燃料を用いると排気温度が約２８０℃を超えた時点で再生が始まる。このフィルター内の蓄積した炭素が燃焼するとフィルターが完全に再生する。注目すべきことに、この煤を焼き飛ばすと、エンジンの背圧は添加剤を添加していない燃料を用いた時に見られる背圧量以下にとどまる。言い換えれば、図３に示すように、添加剤を添加した燃料を用いると煤の焼き飛ばしがより低い温度で起こるばかりでなく、背圧も添加剤を添加しなかった燃料を用いた時よりも低いままである。

【実施例2】
【0044】
排気ガス後処理装置は触媒型ディーゼル用パティキュレートフィルター（Ｃ－ＤＰＦ）である。添加剤を添加した燃料を燃焼室または排気流れに導入するとマンガンが放出されて、パティキュレート質の炭素部分と合体し、Ｃ－ＤＰＦ内に蓄積する前または間に起こる酸化反応を加速する。煤の蓄積速度が遅くなりかつ煤が触媒金属を含有するために、添加剤を添加していない燃料とＣ－ＤＰＦについて予測される再生温度に比べて、再生温度は低下する。
【実施例3】
【0045】
実施例１および２に記述した用途においては、使用されるマンガンは、燐酸マンガンを包含する安定な金属複合体を形成する。燃焼室または排気の中に放出されるマンガンの一部は、潤滑油に由来する燐と相互作用して、安定な金属燐酸塩を固体パティキュレートとして形成し、これが、ＣＲＴ－ＤＰＦまたはＣ－ＤＰＦに用いられている触媒金属上への燐の堆積を低下あるいは防止する。これらのマンガン含有燃料添加剤を用いると燐による被毒の結果として起こる劣化からこの触媒を保護する。
【実施例4】
【0046】
実施例１および２に記述した用途において、使用されるマンガン添加剤は安定な金属硫酸塩も形成するものである。ＣＲＴ－ＤＰＦまたはＣ－ＤＰＦに続いて硫黄による被毒に敏感なリーンNO_x貯蔵装置が配置される。燃焼室または排気の中に放出された金属の一部は、燃料もしくは潤滑油のいずれかに由来する硫黄と相互作用して、安定な硫酸マンガンを形成し、それによって、SO_2およびSO_3を捕捉し、前記リーンNO_x貯蔵装置上への硫黄種の堆積を低下あるいは防止する。
【実施例5】
【0047】
本発明のマンガン含有添加剤は、金属がＤＰＦの表面上での燃焼副生成物の焼結を低減させることで後処理システムの動作を増強する。燃焼副生成物の金属の焼結は、触媒型ＤＰＦの表面上の触媒部位を被覆するか、あるいは効果を失わせる可能性がある。「焼結」は、フィルター中の高熱の結果としてのフィルター表面上での燃焼副生成物粒子の融合である。このマンガン含有添加剤は、添加剤を添加していない燃料を燃焼させた時に起こる焼結の量に比べてフィルター表面上での焼結の量を低減させ、従って、フィルターの有効寿命を長くする。それによって、フィルターの壁への副生成物の焼結を低下させることからこのフィルターの洗浄が容易になる。
【実施例6】
【0048】
本発明のマンガン含有添加剤は、ＤＰＦの中への灰分蓄積を加速するがそれにも拘らず背圧の増大速度を遅くすることにより後処理システムの動作を増進させる。このマンガンは、燃焼副生成物、例えば硫黄および燐の酸化物と結合して安定なマンガン化合物を形成し、後でフィルター中に灰分としてかつ灰分と一緒に捕捉される。驚くべきことに、この灰分の文字通り増加が背圧を上昇させないことが見出された。更には、マンガン含有添加剤を用いることにより、ＤＰＦを洗浄する必要回数が少なくなり、洗浄時に灰分をより完全に除去することができる。
【0049】
本明細書または本特許請求の範囲のどこかで化学名を用いて反応体および成分を言及する場合、この言及が単数であるか或は複数であるかに拘らず、これらが化学名または化学タイプで言及される別の物質（例えば基礎燃料、溶媒など）に接触する前にそれらが存在するようにそれらは同定されると理解されるべきである。下記のような変化、変換および／または反応は指定反応体および／または成分を本開示に従って要求する条件下で一緒にする結果として自然な結果であるので、結果として生じる混合物または溶液または反応媒

体中でどのような化学変化、変換および／または反応（もしあれば）が起ころうとも問題でない。従って、この反応体および成分は、所望の化学反応（例えば有機金属化合物の生成）を実施する時、あるいは所望の組成物（例えば添加剤濃縮物または添加剤が添加されている燃料ブレンド物）を生じさせる時に一緒にされるべき材料として識別される。また、この添加剤成分は、本質的に個別で、および／または予め形成された添加剤の組み合わせおよび／または副次的組み合わせを生じさせる時に用いられる成分として、基礎燃料に添加またはブレンドされるか、あるいは一緒にされてもよいことも理解されるであろう。従って、この特許請求の範囲は、以降に物質、成分および／または材料を現在時制（「含んでなる」、「である」など）で言及することがあるかもしれないが、そのような言及は、本開示に従ってこれを他の１種以上の物質、成分および／または材料と最初にブレンドまたは混合される直前にそれが存在していた形で当該物質、成分または材料を指すものである。従って、この物質、成分または材料がこのようなブレンドもしくは混合操作過程中またはその直後に起こる化学反応または変換により元々の同一性を失う可能性があることは本開示および本請求の範囲の正確な理解および評価にとって全く重要でない。

【0050】

本明細書にわたる多数の場所で多数の米国特許、公開された外国特許出願および公開された技術論文に言及した。このような引用資料は全部あたかも本明細書に完全に示されたかのようにこの開示に明白に組み込まれる。

【0051】

本発明はその実施においてかなりの変形を受け易い。それゆえ、前出の説明は本発明を本明細書中で上記に提示した特別な例示に限定することを意図するものでなく、かつ限定として解釈されるべきでない。むしろ、網羅することを意図する事項は、この特許請求の範囲に挙げた事項および法の問題として許されるこれら相当物である。

【0052】

本特許権保有者は開示した全ての態様を公に供することを意図するものでなく、そして開示された何らかの改変または変形が文字通りにはこの特許請求の範囲の範囲内に入らない範囲で、これらは相当物の原則の下で本発明の一部であると見なす。

【図面の簡単な説明】

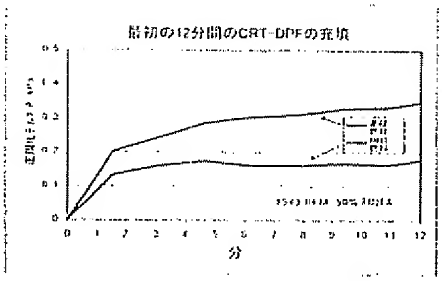
【0053】

【図１】基礎燃料と添加剤を添加した燃料の煤充填試験時のＥＧＢＰプロファイルを示すグラフ。

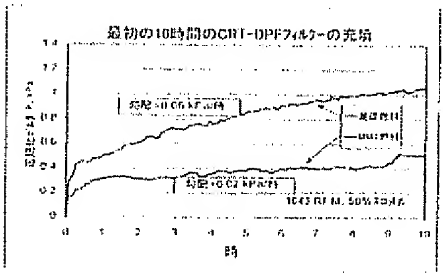
【図２】基礎燃料と添加剤を添加した燃料の煤充填試験時のＥＧＢＰプロファイルを示すグラフ。

【図３】基礎燃料と添加剤を添加した燃料を燃焼させた時の再生（蓄積した煤の焼き飛ばしが起こる温度についての）試験の結果を示すグラフ。

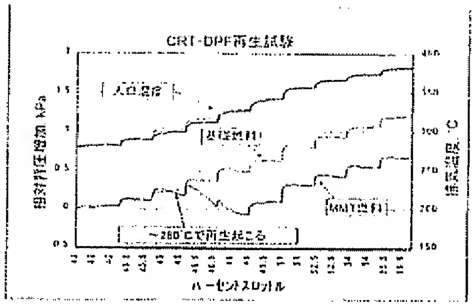
【図1】


最初の12分間のCRT-DPFの充填
分

【図2】


最初の10時間のCRT-DPFフィルターの充填
時

【図3】


CRT-DPF再生試験
パーセントスロットル

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷	F I		テーマコード(参考)
Ｃ１０Ｌ 1/12	Ｃ１０Ｌ 1/12		４Ｈ０１３
Ｃ１０Ｌ 1/30	Ｃ１０Ｌ 1/30	Ｚ	
Ｆ０１Ｎ 3/24	Ｆ０１Ｎ 3/24	ＺＡＢＥ	
// Ｂ０１Ｄ 46/42	Ｂ０１Ｄ 53/36	１０４Ｂ	
	Ｂ０１Ｄ 53/36	１０４Ａ	
	Ｂ０１Ｄ 46/42	Ｂ	

(72)発明者 ジョセフ・ダブリュー・ロース
アメリカ合衆国バージニア州２３１１６メカニクスビル・バークリーマナードライブ１０２６１
(72)発明者 デイビッド・エム・ヒューマン
アメリカ合衆国バージニア州２３１１３ミドロシアン・ギャロウエイコート１４４３０
(72)発明者 スコット・デイ・シュワブ
アメリカ合衆国バージニア州２３２３３リッチモンド・バリーブルックドライブ１２２１６

Fターム(参考) 3G090 AA01 AA02 AA03 BA01
3G091 AA02 AA18 AA20 AA21 AB03 AB05 AB09 AB13 AB15 GA06 GB01W
4D048 AA06 AA14 AB01 BA28X BB20 BC01 BC02 BC03 BC10 CC41 EA04 EA10
4D058 MA44 SA08 TA01 TA06
4G069 AA15 BC62A BC62B CA02 CA03 CA07 CA13 CA18 DA06 ED07 FB77
4H013 CA03 CA04 CA05 CA06 CA07 CJ01 CJ02 CJ03 CJ05 CJ06 CJ11